

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-157930**  
 (43)Date of publication of application : **21.06.1989**

(51)Int.Cl. **C07C 57/055**  
**C07C 51/235**  
**// C07B 61/00**

(21)Application number : **62-314194**

(71)Applicant : **MITSUI TOATSU CHEM INC**  
**KYOWA GAS CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **14.12.1987**

(72)Inventor : **IWASAKI KOZO**  
**KURAGANO MORIMASA**  
**KOSHIBE MINORU**  
**HAYASHIDA YUTAKA**  
**SEGAWA HIROZO**  
**YOGUCHI KATSUJI**

## (54) PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain methacrylic acid in high efficiency from isobutylene and/or t-butanol using a two-step oxidation, by passing the raw material gas from the top downward in the former oxidation step and from the bottom upward in the latter oxidation step.

**CONSTITUTION:** Molecular oxygen and isobutylene and/or t-butanol are passed from the top of a reactor downward and made to react with each other in the presence of an inert gas and a catalyst to obtain methacrolein. The gas produced by the former oxidation step is mixed with a replenishing gas for the latter stage reaction as a cooling gas and the obtained latter step raw material gas is passed through the catalyst layer of a latter step reactor from the bottom upward and made to react with each other to obtain methacrylic acid. The reaction temperature is preferably 250W400°C in the former stage and 200W400°C in the latter stage. The above method is economical because the replenishing gas for the latter step reaction acts as a gas for quenching the gas produced by the former stage without precooling and, accordingly, the flange for coupling the reactor with a heat-exchanger becomes unnecessary.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平1-157930

⑯ Int.CI. 4

C 07 C 57/055  
51/235  
// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

厅内整理番号

B-7457-4H

⑯ 公開 平成1年(1989)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 メタクリル酸の製造法

⑯ 特願 昭62-314194

⑯ 出願 昭62(1987)12月14日

|       |              |                        |
|-------|--------------|------------------------|
| ⑯ 発明者 | 岩崎 晃三        | 神奈川県横浜市栄区中野町1071-2     |
| ⑯ 発明者 | 倉賀野 守正       | 大阪府堺市新檜尾台2-2-1-418     |
| ⑯ 発明者 | 越部 実         | 大阪府堺市新檜尾台1-3-16        |
| ⑯ 発明者 | 林田 豊         | 神奈川県川崎市高津区上作延600-1-733 |
| ⑯ 発明者 | 瀬川 博三        | 新潟県北蒲原郡中条町協和町2-1       |
| ⑯ 発明者 | 與口 勝治        | 大阪府高石市加茂4-7-411        |
| ⑯ 出願人 | 三井東圧化学株式会社   | 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号      |
| ⑯ 出願人 | 協和ガス化学工業株式会社 | 東京都中央区日本橋3丁目8番2号       |
| ⑯ 代理人 | 弁理士 若林 忠     |                        |

## 明細書

## 1. 発明の名称

メタクリル酸の製造法

## 2. 特許請求の範囲

不活性ガスおよび触媒の存在下に分子状酸素とイソブチレン及び／又は第3級ブタノールとを反応させることにより、メタクロレインを得る前段酸化と、該メタクロレインを触媒の存在下、分子状酸素を含むガスと反応させてメタクリル酸を得る後段酸化とからなる、二段酸化を経るイソブチレン及び／又は第3級ブタノールからのメタクリル酸製造法において、前段酸化では原料ガスを反応器の上方から下方へ通過反応せしめ、前段反応器触媒層出口直後で該前段生成ガスに後段反応用補充ガスを冷却用ガスとして混合した後、この混合後段原料ガスを後段反応器触媒層の下方から上方へ通過反応せしめることを特徴とするメタクリル酸の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はイソブチレン及び／又は第3級ブタノール等を原料とし、気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する方法に関する。特にメタクロレインを得る前段酸化と、メタクロレインからメタクリル酸を得る後段酸化とからなる二段酸化を経るメタクリル酸の製造方法に関する。

## (従来の技術と問題点)

イソブチレン及び／又は第3級ブタノール等を原料とし、気相で接触酸化してメタクリル酸を製造する場合、一段酸化で一気にメタクリル酸とする方法と、一旦メタクロレインとした後メタクリル酸とする二段酸化方法がある。このうち反応成績の点で一段酸化には難点があり、現状では二段酸化が工業的に採用されている。(化学工学 VOL 47, NO. 6, 1983, PETROTECH VOL 6, NO. 9, 1983) この酸化の方法としては二段直結反応方式と単独反応方式がある。前者は前段生成ガスを直接に後段反応器に供給して反応させるものであり、後者は前段の生成ガスよりメタクロレインを分離回収し、このメタクロレインを新たに後段反応用の原

料ガスとして供給しメタクリル酸とするもので、二段の反応をそれぞれ独立に行うものである。

かかる二段酸化の方法にはいくつかの欠点がある。

- (a) 反応器差圧の上昇を招き長期間の連続運転に支障を来たす。
- (b) 差圧の増大は圧縮機の消費動力の増大を招く。
- (c) 圧力の上昇は触媒層での分解反応を助長する。
- (d) 前段と後段の間の滞留部が大きいと生成したメタクロレインが自動酸化され分解してしまう。

本発明は、上記の問題点、即ち、差圧上昇に起因する圧縮機の動力増大や触媒層での分解反応の助長、更には作業効率の低下等も解決しうるメタクリル酸の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは二段酸化反応方式における供給ガスの流れ方向について種々の検討を加えた結果、

等の欠点を防止できる。

二段酸化の方法においては供給するガスの流れ方向の制御には本発明の他に(1)前段、後段共に上方から下方へ流す方法。(2)前段、後段共に下方から上方へ流す方法が知られている。(1)の例としては特開53-53813、特開56-92831、特開57-144237、特開59-11873等がある。(2)の例としてはPERP REPORT No.86-1, 1987, CHEM SYSTEMS INC.がある。前者では後段に供給されるメタクロレインの安定性を保つために添加した重合禁止剤の炭化物が、触媒層上部に次第に蓄積したり、更に/あるいは一段目で生成した高沸点物質或いは重合物等の沈積により前記した欠点(a),(b),(c)を招き好ましくない。後者では前段から後段への接続配管が必然的に長くなるため前記した欠点(d)が生じてしまう。これを避けるため反応器出口に熱交換器を直結し、生成ガスを急冷する方法もあるが、これは触媒充填時に障害となり著しく作業効率を低下させる。又これを取外す方法もあるが大型設備の場合その作業も大変であり好まし

上記障害が原料の流れに起因していることが判明し、前段は上方から下方へ、後段は下方から上方へ反応に関与するガスを流すことによりその障害が回避できることを見出し本発明を完成した。

即ち本発明は不活性ガスおよび触媒の存在下に分子状酸素とイソブチレン及び/又は第3級ブタノールとを反応させることにより、メタクロレインを得る前段酸化と該メタクロレインを触媒の存在下、分子状酸素を含むガスと反応させてメタクリル酸を得る後段酸化とからなる二段酸化を経るイソブチレン及び/又は第3級ブタノールからのメタクリル酸製造法において、前段酸化では反応器触媒層の上方から下方へ通過反応せしめ、前段反応器触媒層出口直後で該前段出口生成ガスに後段反応用補充ガスを冷却用ガスとして混合した後、この混合後段原料ガスを後段反応器触媒層の下方から上方へ通過反応せしめることを特徴とするメタクリル酸の製造法である。

かかる本発明によれば、前段での差圧上昇およびそれに伴う欠点に加え後段での作業効率の低下

くない。一方前段は下方から、後段は上方から原料ガスを流す方法は接続配管が最短にできるが(2)の例と同じ理由で好ましくない。

本発明の前段酸化に関与するイソブチレン及び/又は第3級ブタノールは、分子状酸素、他に通常窒素、二酸化炭素等を含む、後段の酸化生成物から凝縮成分を分離後の排ガスと予め十分に混合された後、この混同ガス状態で、前段の酸化反応器に、その上部より供給される。この場合、イソブチレン及び/又は第3級ブタノールに対する分子状酸素の使用割合はモル比で0.5~20の範囲が好ましく、特に1~10の範囲が好ましい。また供給原料ガスには、爆発範囲を回避したり、触媒層温度の異常上昇を抑える目的で上記の二酸化炭素、窒素の如き不活性ガスが希釈用に混合されるが、イソブチレン及び/又は第3級ブタノールに対してモル比で10~30の範囲が好ましい。更に反応を円滑に進行させるために供給原料ガス中に水を水蒸気の形でイソブチレン及び/又は第3級ブタノールに対してモル比で1~20の範囲で加える

ことが好ましい。

前段の反応温度は 250~400 ℃が好ましい。原料ガスの供給量は空間速度 (S V) に対して N T P 基準で 100~6000/hr が好ましく、より好ましくは 400~3000/hr である。又、反応圧力は特に制限はないが一般に大気圧付近の圧力が適している。

次の後段酸化に関するメタクロレインは分子状酸素、回収のメタクロレイン及び希釈用の不活性ガス（これらを後段反応用補充ガスという）と共に前段生成ガスの冷却用ガスとして混合し後段反応器へ、その下部から供給される。この場合分子状酸素はメタクロレインに対してモル比で 0.5~20 の範囲で使用するのが好ましく、特に 1~10 の範囲で用いるのが好ましい。又不活性ガスはメタクロレインに対しモル比で 10~30 の範囲が好ましい。更に水を水蒸気の形でメタクロレインに対しモル比で 1~20 の範囲で加えるのが好ましい。

後段の反応温度は 200~400 ℃が好ましい。原

め、ガス配管は最短となり後段反応器に入るまでのメタクロレインの分解を最小にすることができる、また上方からの供給と違い触媒層への高沸点物や炭化物の沈積が解消され、長期間の運転でも差圧の上昇を伴うことなく安定操業を行なうことができる。

#### （実施例）

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

第 1 図に模式的に示す装置により次のように本発明を実施した。

前段反応器 6 は内径 25mm、長さ 5 m の鋼管製反応管 3 本からなる多管式反応器であり、これに前段酸化用触媒 (Mo-V 系) 6 ℥ を充填し、管 1 からイソブチレン : 酸素 : 窒素 : 水蒸気 = 1 : 3 : 18 : 4 なる組成を有する原料ガスを S V = 1500/hr (N T P 基準) となるように前段反応器 6 に通し溶融塩で 360 ℃に加熱した。後段反応器 7 は内径 25mm、長さ 5 m の鋼管製反応管 6 本からなる多管

料ガス供給量は空間速度 (S V) にして N T P 基準で 100~5000/hr が好ましく、望ましくは 400~3000/hr である。また本反応圧力は加圧下又は減圧下でも差し支えないが、一般には大気圧付近の圧力が適している。

#### （発明の効果）

以上のように二段酸化反応において原料ガスを前段は上方から下方へ流すことにより、生成ガスの出口は当然のことながら触媒充填層の下部となるため、急冷用の熱交換器や／又は急冷用ガス分散ノズルを配置しても触媒充填時の作業の障害とならない。特に本発明の場合には、前段生成を予め冷却することなく後段反応用補充ガスを急冷用ガスとして混合するため、反応器と熱交換器との接続フランジが不要となり、反応器の製作費が安価となる。本発明を実施するための工業設備においては、その経済規模から反応器の大きさは直径が 5~6 m にもおよぶため経済的効果は大きい。更に前段反応器の下方から出てきた生成ガスが急冷された後、後段反応器に下方から供給されるた

式反応器であり、これに後段酸化用触媒（ヘテロポリ酸系）12 ℥ を充填した。管 2 からの生成ガスにメタクロレイン : 酸素 : 窒素 : 水蒸気 = 1 : 2.5 : 14 : 7 のモル比となるように、管 3 からメタクロレイン、空気、窒素及び水蒸気を補充した原料ガスを、管 4 から S V = 1200/hr (N T P 基準) となるように反応管に通し、溶融塩で 310 ℃に加熱し 300 日間反応を行なった。この間前段反応器 6 の入口圧力は 1.0 kg/cm<sup>2</sup> g で殆ど圧力の上昇は見られなかった。また運転終了後、後段反応器 7 下部及び入口配管を開放点検したところ、配管ベンド部に黒色の沈着物が少量見られたのみで、触媒層にはなんら異常は認められなかった。またこの間の反応成績は一、二段目通してイソブチレン転化率が 100%、メタクロレイン収率が 6.9%、メタクリル酸収率が 64.5% で有効成分の選択率は 71.4% であった。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様の反応器を用い、第 2 図の様に流路を変えた以外は実施例 1 と同様に反応を行な

た。60日頃から徐々に圧力の上昇が見え始め、100日目で前段反応器の入口圧力が運転開始時の $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{ g}$ から $1.2\text{kg}/\text{cm}^2\text{ g}$ 迄上昇した。その後更に圧力の上昇傾向が見られたので、運転を停止し各反応器の上下を開放点検した。その結果、二段目反応器上部に黒色の沈着物が多量に見られ、触媒層上部の内層部にも同様の沈着物が認められた。またこの間の反応成績は一二段目通してイソブチレン転化率が100%、メタクロレイン収率が6.1%、メタクリル酸収率が62.1%で有効成分の選択率は68.2%であった。

#### 比較例2

第3図の様に流路を変えた以外は実施例1と同様の方法で連続運転を行った。比較例2と同様60日頃から徐々に圧力の上昇が見え始め、100日目で前段反応器の入口圧力が運転開始時の $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{ g}$ から $1.2\text{kg}/\text{cm}^2\text{ g}$ 迄上昇した。その後更に圧力の上昇傾向が見られたので、運転を停止し各反応器の上下を開放点検した。その結果、二段目反応器上部に黒色の沈着物が多量に見られ、触媒層上部の内層部にも同様の沈着物が認められた。またこの間の反応成績は一二段目通してイソブチレン転化率が100%、メタクロレイン収率が6.1%、メタクリル酸収率が62.1%で有効成分の選択率は68.2%であった。

層上部の内層部にも同様の沈着物が認められた。またこの間の反応成績は一二段目通してイソブチレン転化率が100%、メタクロレイン収率が6.7%、メタクリル酸収率が62.5%で有効成分の選択率は69.2%であった。

#### 比較例3

第4図の様に流路を変えた以外は実施例1と同様の方法で連続運転を行った。100日間の連続運転でも前段反応器の入口圧力は $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{ g}$ で殆ど圧力の上昇は見られなかった。また運転終了後二段目反応器下部及び入口配管を開放点検したところ、配管ペンド部に黒色の沈着物が少量見られたのみで、触媒層にはなんら異常は認められなかった。しかしこの間の反応成績は一二段目通してイソブチレン転化率が100%、メタクロレイン収率が6.2%、メタクリル酸収率が62.5%で有効成分の選択率は68.7%であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

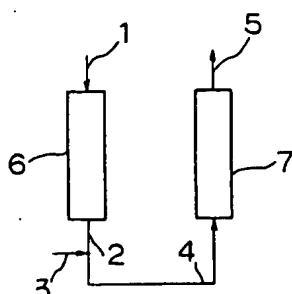
第1図は本発明の実施例に用いる装置の模式図、第2図～第4図は、それぞれ比較例に用いる

装置の模式図である。

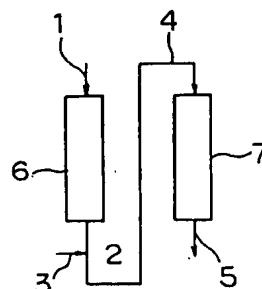
- 1…前段酸化反応原料ガス供給用の管
- 2…前段生成ガス搬送用の管
- 3…後段酸化反応用補充ガス供給用の管
- 4…後段酸化反応原料ガス搬送用の管
- 5…後段生成ガス搬送用の管
- 6…前段酸化反応器
- 7…後段酸化反応器

特許出願人 三井東庄化学株式会社  
代理 人 若 林 忠

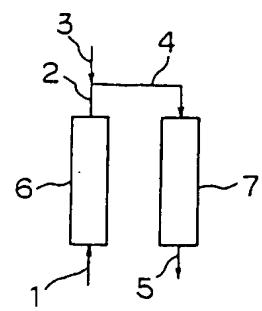
第1図



第2図



第3図



第4図

